

RAPORT ȘTIINȚIFIC
PROIECT
DECONTAMINAREA APELOR DE IONII METALELOR GRELE
PRIN INTERMEDIUL SCHIMBĂTORILOR DE IONI:
CAZUL POLUĂRII DE LA MINA ÎNCHISĂ DE LA TANIȚA (WHIERTARN)

Cod proiect PN-III-P1-1.1-PD-2019-0286

Contract Nr. PD 137/2020

Etapa 2020-2022
(01/09/2020 - 31/08/2022)

Echipa proiectului

Dr. Marius-Mihai ZAHARIA, Director proiect

Dr. Marcela MIHAI, Mentor proiect

În elaborarea proiectului s-au propus realizarea următoarelor obiective:

01. Investigarea apelor din zona contaminată Tarnița

- Vizitarea zonei Tarnița, stabilirea zonei experimentale, prelevarea de probe de apă și evaluarea preliminară a contaminării zonei;
- Identificarea și cuantificarea ionilor metalelor grele din apa prelevată de la Tarnița.

02. Sinteza și caracterizarea schimbătorilor de ioni pe bază de copolimeri acrilici și experimente de sorpție a ionilor metalelor grele în regim static

- Sinteza unor copolimeri acrilici cu diferite grade de reticulare;
- Sinteza de rășini schimbătoare de ioni pornind de la copolimerii acrilici;
- Caracterizarea rășinilor schimbători de ioni: capacitate de schimb ionic, proprietăți structural, morfologice și termo-mecanice;
- Sorpții ai ionilor metalelor grele din ape simulate și din apele prelevate de la Tarnița, în regim static, utilizând rășini schimbătoare de ioni;
- Investigarea procesului de sorpție: cinetica, izoterme și termodinamică;
- Desorpția și reutilizarea rășinilor schimbători de ioni în regim static.

03. Experimente de sorpție în coloană a ionilor metalelor grele.

- Sorpții ale ionilor metalelor grele din apa contaminate (sintetică și Tarnița), în coloană la scară de laborator, utilizând rășini schimbătoare de ioni;
- Evaluarea competitivității dintre ionii metalici în experimente de sorpție pe coloană;
- Desorpție și reutilizarea rășinilor schimbători de ioni în experimente pe coloană.

04. Diseminarea rezultatelor proiectului

- Participare la cel puțin 3 manifestări științifice naționale/internaționale;
- Trimiterea a cel puțin 2 manuscrise către jurnale ISI;
- Efectuarea a 2 stagii scurte de cercetare;
- Crearea paginii web de diseminare a rezultatelor proiectului;
- Actualizarea paginii web de diseminare a rezultatelor proiectului;

Toate activitățile propuse a fi realizate în acest proiect au fost îndeplinite în totalitate.

Scopul proiectului a fost ***sinteza unor rășini schimbătoare de ioni pe bază de copolimeri acrilici*** și determinarea ***fezabilității utilizării lor pentru a elimina ioni ai metalelor grele din apele contaminate de la Tarnița (Suceava)***. Mineritul metalelor grele din zona Tarnița a condus la scăpări de astfel de poluanți majori în apele de suprafață (râul Târnicioara) și în cele de adâncime, reprezentând un adevărat dezastru ecologic pentru zona respectivă, impactul asupra populației din zonă fiind deosebit de puternic. Deoarece este vorba de ioni ai metalelor grele, nu se pot aplica măsuri chimice de depoluare, periculoase pentru mediul înconjurător, nici metode microbiologice, deoarece bacteriile decontaminante ar rămâne în sol, și nici metode biologice precum plantarea unor specii de arbori care să acumuleze metalele, deoarece aceștia cresc greu și ar trebui arși și recuperată cenușapentru extragerea ionilor metalelor grele și utilizarea lor industrială.

De aceea, soluția ideală pentru zona Tarnița poate fi utilizarea unor ***materiale pe bază de rășini schimbătoare de ioni***, nedegradabile, ieftine, care să rețină ionii metalelor grele și care să le elibereze controlat, cu reutilizarea respectivelor rășini. Dacă aceste materiale sunt amplasate în filtre în care are loc schimbul ionic, atunci acestea nu sunt poluante și permit eliminarea rapidă a ionilor metalici poluanți din apele uzate. În acest proiect, experimentele de sorpție ale metalelor grele pe ***schimbători de ioni s-au realizat pe ape simulate (sintetice) și pe apă reală prelevată de la Tarnița, în regim static și dinamic***. De asemenea, s-a studiat ***influența parametrilor de sorpție (compoziția absorbantului, pH-ul, cantitatea adsorbant, timpul de contact, concentrația inițială a ionilor metalelor grele și temperatura) asupra capacității de sorpție a schimbătorilor de ioni***.

Pentru a elucida mecanismul de sorpție a ionilor metalici au fost folosite diferite izoterme și modele cinetice.

Raportul prezintă cele mai semnificative dintre rezultatele obținute pe parcursul desfășurării proiectului, rezultate care au făcut posibilă publicarea a 4 lucrări științifice, precum și rezultate netrimise încă spre publicare, dar care vor face subiectul a cel puțin 2 lucrări științifice care vor fi trimise spre publicare.

O1. INVESTIGAREA APELOR DIN ZONA CONTAMINATĂ TARNIȚA

- *Vizitarea zonei Tarnița, stabilirea zonei experimentale, prelevarea de probe de apă și evaluarea preliminară a contaminării zonei;*

Poluarea zonei Tarnița este legată de mineritul baritei, iar haldele de steril conțin o importantă proporție de ioni de fier, cupru, zinc și arsen etc., extrem de nocivi pentru mediul înconjurător. Haldele de steril nu sunt asigurate împotriva vântului și ploilor, astfel încât o importantă cantitate de steril toxic este distribuit în zonă prin vânt în zilele toride sau cu ajutorul apei, în cazul ploilor. Studiul capacității de absorbție, stresul oxidativ și mecanismele de toleranță și de apărare biochimică și fiziologică împotriva toxicității ionii metalelor grele reprezintă un deziderat al cercetărilor din această zonă. Prin acest proiect propunem soluții viabile și sustenabile economic pentru decontaminarea apei din această zonă, schimbătorii de ioni fiind soluția potrivită pentru depoluarea apelor contaminate cu ioni ai metalelor grele.

În prima etapă a proiectului s-a realizat vizitarea zonei miniere închise Tarnița, fotografierea acesteia (**Figura 1**) și prelevarea de probe. În urma evaluării zonei s-a remarcat faptul că după închiderea exploatarea miniere Tarnița, au rămas cantități semnificative de halde de steril, extrem de nocive pentru mediul înconjurător (aer, apă, sol). S-a observat că vegetația a fost puternic afectată, zona contaminată este aridă, cu vegetație afectată de poluare, iar un miros neplăcut este puternic resimțit în aer.



Figura 1. Zonă poluată folosită la prelevarea unor probe de apă contaminate.

O parte din haldele de steril sunt acoperite și, din discuțiile purtate cu persoane care lucrau la acoperirea lor, am aflat că au fost deja realizate unele studii care au inclus utilizarea unor folii din material plastic peste haldele de steril, iar deasupra acestora s-a așezat un strat de pământ fertil de 50-100 cm. Din păcate, membranele utilizate sunt impermeabile pentru apă, iar solul fertil este ușor contaminat prin vântul care depune praf toxic de la halde. Mai mult, se întrerupe astfel circuitul normal al apei iar zona se deșertifică. De asemenea, pentru decontaminarea zonei, s-a încercat acoperirea solului contaminat cu 30 cm de sol argilos peste care se adăugă 20 cm de sol fertil. Oricum, toate soluțiile adoptate vizează doar „mascarea” haldelor, fără a rezolva problema de mediu.

În timpul vizitei s-a observat că una dintre halde (cea mai mare din zonă), se află la o distanță foarte mică de râul care traversează zona afectată, râul Tărnicioara (~100 m în amonte) (**Figura 2**). Această haldă de steril este neprotejată, astfel încât o importantă cantitate de steril toxic este distribuită în zonă prin vânt sau, în cazul ploilor, prin râul Tărnicioara (dovadă fiind culoarea brun-roșcată a apei de râu în aval).



Figura 2. Haldă de steril și gradul mare de poluare a râului Tărnicioara.





Figura 3 și **Tabelul 1** prezintă detalii despre probele de apă prelevate din zonă/râul Tărnicioara.



Figura 3. Probe de sol și apă din zona Tărnicioara în laboratorul Institutului de Chimie Macromoleculară Petru Poni Iași.

S-au colectat probe de apă din apropierea haldelor de steril, din iazul și din rezervorul de decantare. Drept martor s-au colectat probe din râul Tărnicioara, în amonte, la ~3 km de zona minieră. Este clar că pH-ul nu poate influența decisiv gradul de toxicitate al apelor și solurilor din zonă. Acesta poate avea ca efect doar mobilizarea mai bună a ionilor metalici care sunt mai solubili în mediu acid. Cu această ocazie s-a observat că vegetația a fost puternic afectată de poluarea cu metale grele și alți compuși încă neidentificați (**Figura 1**).

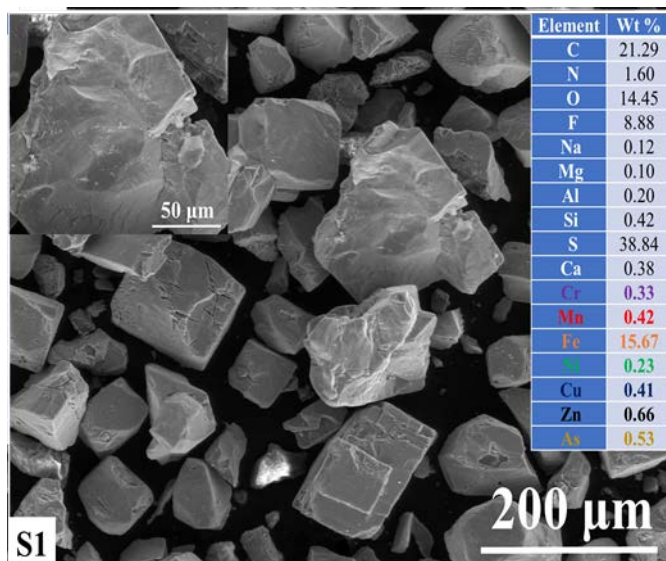
Tabel 1. Caracteristici probe de apă prelevate din zona Tarnița.

Codul probei	Locația	Culoare	Depuneri	pH	
W0	3 km în amonte de halda de steril	limpede- incolor	fără depuneri	8,04	
W1	100 m de halda de steril	galben opalescent	sedimente galbene	7,47	
W2	În apropierea iazului de decantare	brun-roșcat	sedimente maronii	6,21	
W3	rezervor de decantare-lângă halda de steril	galben-portocaliu	sedimente maronii - roșiatice	2,39	

• **Identificarea și cuantificarea ionilor metalelor grele din apa prelevate de la Tarnița**

Analiza morfologică și elementală a sedimentelor din apele prelevate

Pentru analiza preliminară s-au prelevat probe de sedimente de pe fundul râului Tărnicioara (W1) și s-au analizat prin tehnica de microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (EDX). Din imaginile SEM se poate observa faptul că particulele componente a probelor de sol au suprafață relativ netedă, cu formă și dimensiuni neregulate. Printre elementele identificate (procent masic, W) se remarcă următoarele:



cupru, toxic pentru ficat, rinichi și ochi, acest element induce de asemenea tulburări neurologice la om.

- **fier**, element prezent în cantitatea cea mai mare în probele analizate, dăunător pentru inimă și ficat, provoacă sideroza.

- **nichel**, provoacă reacții alergice, afectează plămânii și rinichii, fiind și cancerigen

- **zinc**, induce dureri epigastrice, afectează sistemul nervos central, mușchii și sistemul cardiovascular

- **mangan**, poate provoca tulburări motorii și mentale, implicat în patologia Parkinson

- **arsen**, produce disfuncții cardiace și cancer de piele.

Tabel 2. Concentrațiile totale de ioni ai metalelor grele în probele analizate.

Probe	Fe (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)
Limita maximă admisă *	0,2	0,1	2	0,3	0,015	5
W0	0	0,014	0	0	0	0
W1	0,33	0,013	0	0,70	0	0
W2	0	0,017	0	~5	0	0
W3	~155	0,11	~20	~2	0,12	~63

*<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>

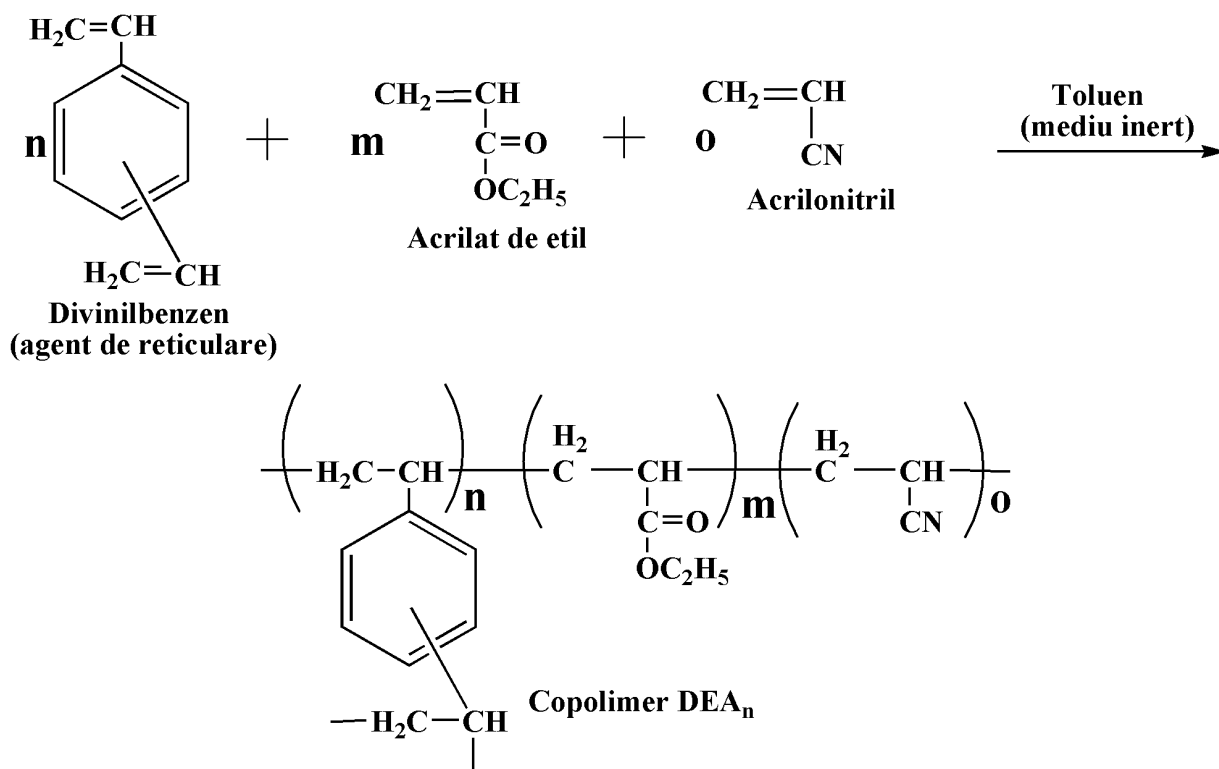
Conținutul în ioni ai metalelor grele din probele de apă a fost analizat prin AAS, cu ajutorul unui spectrofotometru ContrAA 800 (Analytik Jena, Germania), echipat cu o lampă cu xenon. Toate măsurătorile au fost realizate în flacără (acetilenă-aer), cu un debit constant de 50 L/h și o înălțime a flăcării de 4-8 mm. Probele au fost introduse în instrument cu ajutorul unui dispozitiv de autoprelevare (autosampler) de tip AS-FD (Analytik Jena, Germania), fără diluție. Rezultatele obținute prin analiza AAS sunt prezentate în **Tabelul 2**, comparativ cu limita maximă admisă EU și WHO. Se poate observa faptul că proba martor, W0, nu prezintă în compoziție ioni ai metalelor grele, comparativ cu celelalte probe prelevate.

O2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA SCHIMBĂTORILOR DE IONI PE BAZĂ DE COPOLIMERI ACRILICI ȘI EXPERIMENTE DE SORPTIE A IONILOR METALELOR GRELE ÎN REGIM STATIC

- *Sinteza unor copolimeri acrilici cu diferite grade de reticulare;*

Precursorii schimbătorilor de ioni sunt copolimeri acrilici (DEA_n) pe bază de divinilbenzen (DVB)-acrilat de etil (AE)-acrilonitril (AN) cu diferite cantități procentuale de DVB (cu diferite grade de reticulare), obținuți în prezența a două medii inerte, toluen și benzină de extracție. Conținutul de DVB dictează în cea mai mare măsură gradul de umflare a rășinii și implicit mărimea porilor interni, precum și viteza de difuzie a ionilor în interiorul microsferelor de schimbători de ioni. Gradul de reticulare determină flexibilitatea catenei și respectiv capacitatea ei de a păstra porozitatea permanentă creată în timpul polimerizării. La reticulări mai mici de 8%, rețeaua tridimensională este suficient de flexibilă astfel încât la îndepărtarea mediului inert are loc o contracție capilară, porozitatea micșorându-se foarte mult. Copolimerii acrilici DEA_n cu reticulare mică (1-4%) au o structură foarte flexibilă și modificările chimice ale acestora care introduc grupări funcționale ionice sau ionizabile, vor duce la obținerea unor suporturi puternic hidrofile. Cei cu un grad de reticulare mai mare (8-10%) supuși modificărilor chimice vor duce la obținerea unor structuri mai rigide care permit păstrarea morfologiei interne a particulelor sferice.

Obținerea acestor copolimeri s-a realizat prin tehnica copolimerizării radicalice în suspensie apoasă (**Schema 1**), într-un reactor de sticlă prevăzut cu agitator tip ancoră cu posibilitate de reglare a vitezei de agitare și condensator de reflux, cu scopul obținerii lor sub formă de particule sferice (forma cea mai întrebunțată pentru schimbătorii de ioni).

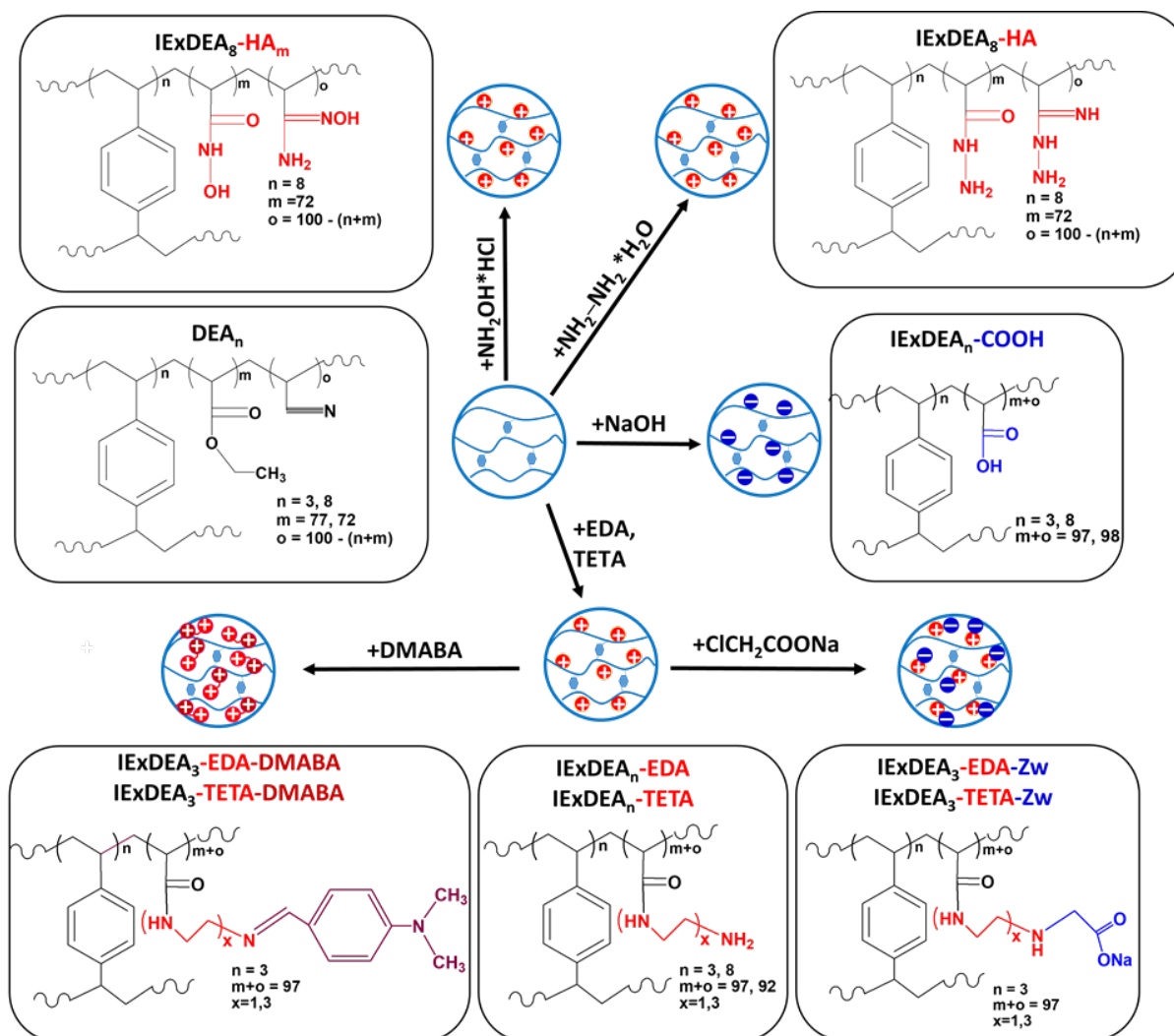


Schema 1. Reacția de obținere a copolimerilor acrilici.

- **Sinteza de rășini schimbătoare de ioni pornind de la copolimerii acrilici;**

Copolimerii acrilici reticulați (DEA_n) pot fi utilizați pentru obținerea schimbătorilor de ioni (IEx) datorită proprietăților fizico-chimice mult mai bune decât a celor stirenici (*stabilitate termică, flexibilitatea, rezistență mecanică mai bună*). În obținerea rășinilor schimbătoare de ioni s-a selectat două tipuri de copolimeri acrilici reticulați cu 3% DVB (*structură flexibilă*) și 8% DVB (*structură rigidă*). Funcționalizarea acestor copolimeri acrilici cu grupări anionice IEx DEA_n -COOH (prin simpla hidroliză bazică a copolimerilor acrilici, reticulați cu 3% respectiv 8%, cu hidroxid de sodiu, NaOH), cationice, cu grupări aminice IEx DEA_n -EDA și IEx DEA_n -TETA (prin reacția de aminoliză a copolimerilor acrilici cu etilendiamină (EDA) și trietilentetramină (TETA)) și amfotere (prin reacția de carboximetilare cu cloracetat de sodiu ($\text{ClCH}_2\text{COONa}$) a IEx DEA_3 -EDA și IEx DEA_3 -TETA), s-a realizat conform schemei de mai jos (**Schema 2**). Rășini schimbătoare de ioni cationice cu reticulare 8% s-au obținut și prin reacția copolimerului acrilic DEA_8 cu clorhidrat de hidroxilamină (IEx DEA_8 - HA_m), respectiv prin reacția cu hidrat de hidrazină (IEx DEA_8 -HA).

Tot din clasa schimbătorilor de ioni acrilici cationici (*reticulați cu 3%*) fac parte și alți doi compuși IEx DEA_3 -EDA-DMABA respectiv IEx DEA_3 -TETA-DMABA (*obținuți prin reacția cu 4-dimetilaminobenzaldehidă (DMABA) a rășinilor slab cationice (IEx DEA_3 -EDA și IEx DEA_3 -TETA)*). Aceste sinteze s-au realizat prin reacții de transformare polimer-analoage, utilizând echipamentul *stație de sinteză pentru laborator, complet echipată* achiziționată în etapa precedentă.



Schema 2. Reacția de obținere a rășinilor schimbătoare de ioni pe bază de copolimeri acrilici.

- Caracterizarea rășinilor schimbători de ioni: capacitate de schimb ionic, proprietăți structural, morfologice și termo-mecanice;**

Proprietatea cea mai importantă a unui schimbător de ioni este *schimbul ionic*; pe lângă acesta, un rol important îl mai au *stabilitatea chimică, termică și mecanică*. Toate aceste proprietăți depind de natura chimică și morfologică a matricei, precum și de natura și numărul grupelor ionice atașate. Schimbul ionic poate avea loc datorită contra-ionilor mobili. **Capacitatea de schimb (Cs)** indică numărul de grupe funcționale, acide sau bazice, pe o cantitate de schimbător de ioni specificată, și poate fi: capacitate de schimb **gravimetrică și volumică** având ca unități de măsură miliechivalenți/gram de schimbător uscat ($mechiv \cdot g^{-1}$), respectiv miliechivalenți/ cm^3 de schimbător complet umflat ($mechiv \cdot cm^{-3}$). Această capacitate este o constantă a produsului și nu depinde de condițiile experimentale. **Greutatea volumică** (G_v , exprimată în g/mL), determină pierderea masică (*în greutate*) a unui volum cunoscut de schimbător de ioni complet hidratat (umflat în fază apoasă) până la greutatea constantă. **Gradul maxim de umflare** (Q_{max}) este dat de raportul masic dintre schimbătorul de ioni hidratat (umflat) și cel în stare uscată. Rezultatele obținute sunt prezentate în **Tabelul 3**. Toate măsurătorile au fost realizate la temperatura camerei ($25^\circ C$).

Tabel 3. Caracteristici specifice ale rășinilor schimbătoare de ioni.

IE _x DEA _n	Cs (mEq/mL)		Cs (mEq/g)		G _v (g/mL)	Q _{max} (g/g)	Ds (μEq/g)	Dm (mm)
IE _x DEA ₃ -EDA	0,33		3,50		0,094	173,03	+9,84	0,532
IE _x DEA ₃ -EDA-DMABA	0,47		4,57		0,102	197,28	+5,29	0,616
IE _x DEA ₃ -TETA-DMABA	0,85		6,84		0,131	45,79	+2,68	0,732
IE _x DEA ₃ -TETA	0,73		7,95		0,112	174,10	+8,22	0,638
IE _x DEA ₃ -EDA-Zw	3,19 ^a	0,26 ^b	18,21 ^a	4,95 ^b	0,053	239,60	-135,08	0,993
IE _x DEA ₃ -TETA-Zw	6,13 ^a	0,51 ^b	22,33 ^a	6,21 ^b	0,082	200,28	-73,22	1,059
IE _x DEA ₃ -COOH	1,39		4,63		0,23	174,17	-9,09	0,492
IE _x DEA ₈ -EDA	0,97		3,00		0,323	149,45	+4,01	0,358
IE _x DEA ₈ -TETA	1,60		6,90		0,236	132,88	+6,40	0,438
IE _x DEA ₈ -COOH	0,79		1,27		0,322	52,05	-7,56	0,326
IE _x DEA ₈ -HA _m	1,286		0,660		0,588	176,47	-189,85	0,304
IE _x DEA ₈ -HA	0,261		14,285		0,058	9,26	-4,5	0,237

^aacid, ^bbază

Densitatea de sarcini ionice (Ds) a fost determinată prin titrare polielectrolitică folosind detectorul de sarcini Mutek PCD 03 (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Germania). Densitatea de sarcini a fost calculată din cantitatea de soluții standard [10^{-3} M poli(etilen sulfonat de sodiu)-PESNa sau poli(clorură de dialildimetil amoniu)-PDADMAC] necesare pentru atingerea valorii zero a potențialului.

Dimensiunea și forma rășinilor schimbătoare de ioni (Dm) au fost investigate cu sistemul de caracterizare a particulelor Morphologi G3SE (Malvern Instruments, Malvern, UK). Probele au fost dispersate pe o suprafață de sticlă prin injecție cu aer, folosind o unitate de dispersie a probelor. Dimensiunea microparticulelor a fost determinată selectând particulele cu dimensiune între 0,3 și 1.5 mm (particule complet formate, neagregate).

Morfologia suprafeței rășinilor schimbătoare de ioni pe bază de copolimeri acrilici a fost evidențiată prin microscopie electronica de baleiaj (SEM).

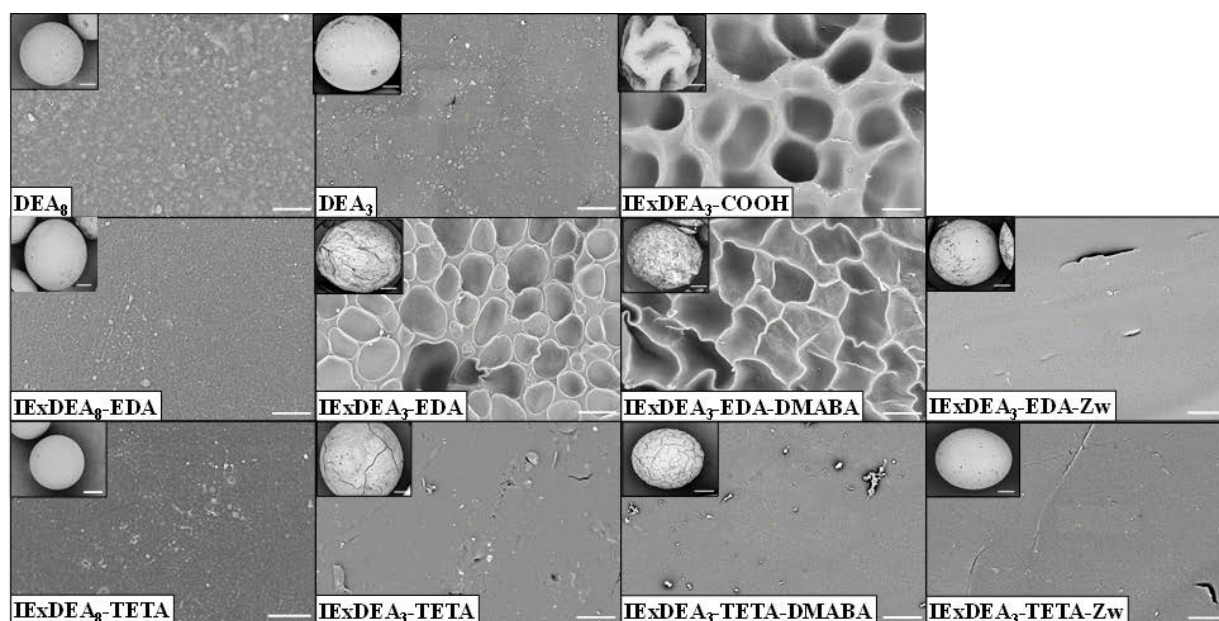


Figura 4. Micrografiile SEM ale rășinilor schimbătoare de ioni pe bază de copolimeri acrilici (500 μm scală). Dimensiune figură introdusă (microsferă, 10 μm scală).

Cantitatea de reticulant influențează structura microparticulelor, creșterea cantității de agent de reticulare conducând la structuri mai dense. Pe scurt, se observă diferențele de suprafață dintre copolimerul DEA₃ și DEA₈, suprafața fiind mai netedă și mai densă în cazul DEA₈, cu mici fisuri pentru rășina DEA₃. După cum se observă în **Figura 4**, modificările suprafețelor după funcționalizarea copolimerilor depind de gradul de reticulare a precursorilor, crescând conținutul DVB la 8% structurile devin mai compacte, suprafața specifică după funcționalizare nu se modifică, fiind asemănătoare cu copolimerul acrilic de plecare DEA₈, indiferent de amina utilizată în procesul de aminoliză (EDA sau TETA). Structura microsferelor după introducerea grupărilor funcționale a influențat puternic morfologia structurii inițiale, la o densitate de reticulare de 3% DVB.

Evaluarea calitativă a modificărilor chimice structurale efectuate asupra copolimerilor acrilici au fost evidențiate prin spectroscopie FTIR-ATR (**Figura 5**).

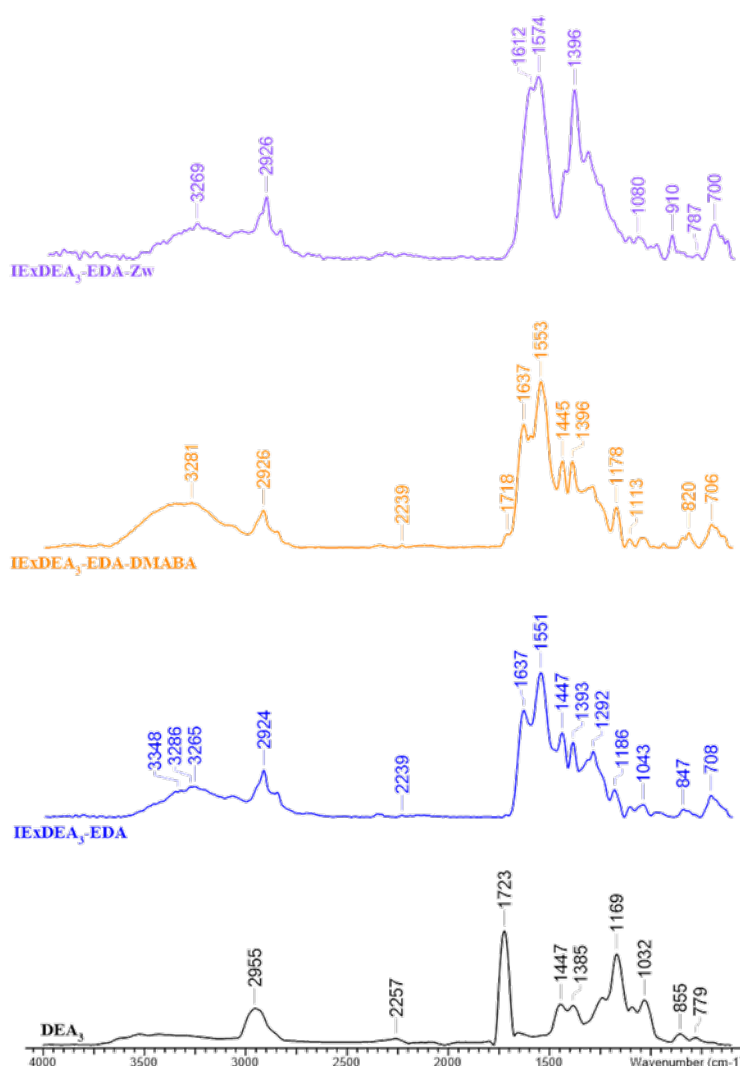


Figura 5. Spectrele FTIR-ATR ale rășinilor schimbătoare de ioni pe bază de copolimeri acrilici.

Astfel, spectrul copolimerului acrilic DEA₃ prezintă semnale intense caracteristice grupării funcționale esterice ($-\text{COO}-$), la 1723 cm^{-1} (vibrație de întindere $-\text{C}=\text{O}$) și la aproximativ $\sim 1169\text{ cm}^{-1}$ (vibrație de întindere $-\text{C}-\text{O}$). Se poate observa prezența grupării nitril ($-\text{C}\equiv\text{N}$) prin semnalul caracteristic la numărul de undă 2257 cm^{-1} . După aminoliză cu EDA, în spectrul FTIR-ATR IExDEA₃-EDA au apărut noi benzi, după cum urmează: *gruparea aminică* ($-\text{NH}_2$) la numerele

de undă 3348 cm^{-1} și 3286 cm^{-1} (vibrațiile de întindere asimetrică și simetrică), respectiv la 847 cm^{-1} (vibrație de îndoire în afara planului); gruparea —NH— amidică la 3265 cm^{-1} (vibrație de întindere), 1551 cm^{-1} și 708 cm^{-1} (vibrație de îndoire în plan respectiv în afara planului). Semnalele corespunzătoare inelului benzenic și legăturii carbonilice —C=O (vibrații de întindere) sunt încă prezente, dar deplasate hipsocromic. Spectrul FTIR a confirmat, de asemenea, structura IExDEA₃-EDA-DMABA, prin absorbția caracteristică carbon-azot din amina terțiară la 1178 cm^{-1} (grupare —C—N) și legătura iminică (C=N) la numărul de undă 1718 cm^{-1} . De asemenea, toate semnalele prezente în spectrul compusului de plecare sunt încă prezente, dar ușor deplasate.

Benzile caracteristice schimbătorului amfoter IExDEA₃-EDA-Zw sunt la 1574 cm^{-1} , vibrație caracteristică legăturii simple C—O (vibrații —C—O) și la 1612 cm^{-1} , semnal caracteristic vibrației de întindere a legăturii carbonilice —C=O din gruparea carboxilică. Semnalul slab de la 3269 cm^{-1} (vibrație de întindere N—H) și 700 cm^{-1} (vibrație de îndoire în afara planului N—H) demonstrează faptul că gruparea amidică este încă prezentă în suportul modificat (**Figura 5**).

Analiza termogravimetrică (ATG) a copolimerilor acrilici reticulați și schimbătorilor de ioni acrilici s-a realizat cu un Analizor Termogravimetric TGA 5500. Stabilitatea termică a schimbătorilor de ioni depinde de natura chimică a grupelor funcționale introduse (**Figura 6**). În intervalul $350\text{--}450^\circ\text{C}$ copolimerul acrilic DEA₃ prezintă o singură descompunere pronunțată, când descompunerea se produce aproape instantaneu (reacție de depolimerizare). Atât DEA₃ cât și schimbătorul de ioni anionic IExDEA₃-COOH au temperaturile de descompunere apropiate ($350\text{--}450^\circ\text{C}$), într-o singură etapă de descompunere. IExDEA₃-EDA prezintă o descompunere termică diferită și mai complexă comparativ cu copolimerul de plecare (DEA₃). Descompunerea termică începe cu eliminarea urmelor de apă, continuă cu eliminarea substanțelor ușor volatile (NH_3), reacția de depolimerizare cu formare de molecule largi organice și în final ruperea legăturilor și formarea produșilor secundari de reacție. A doua etapă de descompunere are loc la temperaturi cuprinse între $150\text{--}300^\circ\text{C}$, un proces mult mai intens la această temperatură comparativ cu ceilalți schimbători de ioni. Acest tip de schimbători de ioni este foarte sensibil la temperaturi ce depășesc 200°C , fapt ce se observă din alura curbei cu pierderile în greutate. Schimbătorul de ioni IExDEA₃-EDA-DMABA prezintă o descompunere termică similară cu compusul său de plecare IExDEA₃-EDA, doar că pierderea în greutate este mai lentă. Dacă se analizează comportarea termică a schimbătorului de ioni amfoter IExDEA₃-EDA-Zw, se observă faptul că stabilitatea termică a acestuia este mult mai mare decât a celor prezentați anterior, cele 3 etape de descompunere au loc mult mai lent, cu o pierdere în greutate mai mică ($\sim 20\%$ pe intervalul $40\text{--}350^\circ\text{C}$). Mai mult decât atât, după ultima etapă degradarea termică nu este totală ($\sim 30\%$ reziduu).

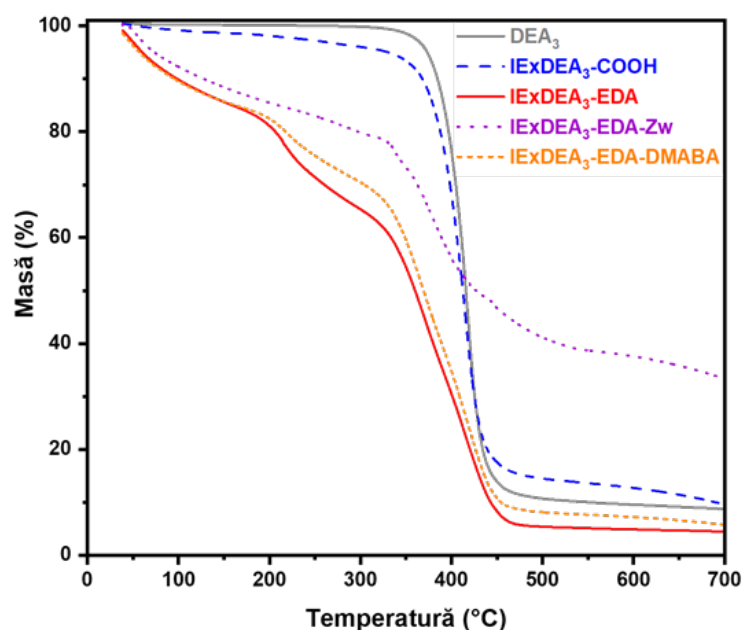
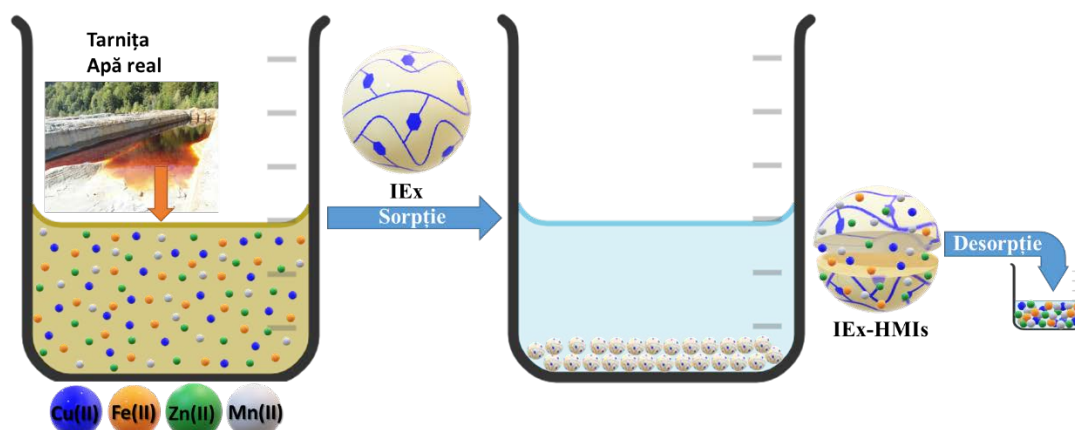


Figura 6. Curbele ATG ale rășinilor schimbătoare de ioni pe bază de copolimeri acrilici.

- Sorpții a ionilor metalelor grele (HMIs) din ape simulate și din apele prelevate de la Tarnița, în regim static, utilizând rășini schimbătoare de ioni (IEx);

Studiile de sorpție s-au realizat utilizând echipamentul *Shaker cu accesorii, cu încălzire și incubare* achiziționat în etapa 1 (2020) a proiectului. Schimbătorii de ioni acrilici obținuți au fost testați ca sorbenți pentru ioni ai metalelor grele (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) în sistem mono și multicomponent (amestec a celor 4 ioni metalici), din ape simulate (concentrație ioni metalici 1 mM) și apă reală colectată din zona poluată Tarnița (Schema 3).



Schema 3. Sorpția ionilor ai metalelor grele din apa reală Tarnița de către schimbătorii de ioni acrilici.

Pe scurt, s-a măsurat cu ajutorul unui cilindru gradat 1 mL de rășină schimbătoare de ioni complet hidratată și 50 mL soluție cu ioni ai metalelor grele (din ape simulate și din apă prelevată de la Tarnița), în regim static (250 rpm), la temperatura de 25°C, sub agitare, timp de 24 ore. Conținutul de ioni metalici determinat prin AAS în probele de apă sintetică respectiv apă de la Tarnița, înainte și după sorpție a fost cuantificat și comparat cu limita maximă admisă WHO și EU (Tabel 4). În acord cu limita maximă admisă pentru apele de suprafață, doar schimbătorii de ioni

amfoteri IExDEA₃-EDA-Zw și IExDEA₃-TETA-Zw, respectiv IExDEA₈-HA au reușit să purifice apă de toți ionii metalici, sub valorile limte acceptate, atât în cazul apei simulate cât și în cazul apei reale prelevate de la Tarnița, demonstrând astfel potențialele aplicații în utilizarea schimbătorilor în tratarea apelor de suprafață. Schimbătorii de ioni acrilici derivați din copolimerul reticulat cu 8% DVB au avut o capacitate de sorpție mai redusă comparativ cu aceiași schimbători de ioni dar proveniți din copolimerul acrilic reticulat 3% (*schimbătorii proveniți din aminoliza cu EDA și TETA*). Capacitatea de sorpție a ionilor metalelor grele de către schimbătorii de ioni acrilici depinde de tipul și accesibilitatea grupărilor funcționale atașate la copolimerul acrilic cât și de gradul de reticulare a copolimerului.

Tabel 4. Concentrațiile totale de ioni ai metalelor grele în probele analizate (AAS) înainte și după procesul de sorpție.

Ion metalic	Monocomponent (mg·L ⁻¹)				Multicomponent (mg·L ⁻¹)				Apă Tarnița (mg·L ⁻¹)			
	Cu(II)	Fe(II)	Mn(II)	Zn(II)	Cu(II)	Fe(II)	Mn(II)	Zn(II)	Cu(II)	Fe(II)	Mn(II)	Zn(II)
Limita maximă admisă *	2	0,2	0,3	5	2	0,2	0,3	5	2	0,2	0,3	5
Concentrație inițială ion metalic	69,93	89,27	60,09	72,53	70,33	87,46	65,74	63,93	19,91	154,59	1,95	62,7
pH	5,16	5,21	5,43	5,34	4,88				3,53			
Concentrație după sorpția ionilor metalici de către rășinile schimbătoare de ioni												
IExDEA₃-EDA	1,26	1,85	0,15	0,35	2,12	2,98	0,24	1,58	14,98	93,15	1,62	29,82
IExDEA₃-EDA-DMABA	5,31	2,91	0,21	2,65	7,43	4,88	4,02	3,23	14,19	94,52	1,49	31,40
IExDEA₃-EDA-Zw	0,22	0,05	0,03	0,05	0,53	0,11	0,12	0,18	0,17	0,13	0,016	0,40
IExDEA₃-TETA	3,79	2,38	0,34	0,55	6,93	4,24	3,68	1,86	13,45	84,61	1,55	29,52
IExDEA₃-TETA-DMABA	6,62	3,37	0,34	2,99	8,91	6,23	5,16	3,95	14,06	92,17	1,31	29
IExDEA₃-TETA-Zw	0,68	0,18	0,13	0,23	1,12	0,27	0,24	0,37	0,21	0,15	0,019	0,61
IExDEA₈-EDA	2,36	7,37	3,44	6,52	4,58	10,62	15,16	5,95	14,92	110,53	1,71	35,20
IExDEA₈-TETA	6,78	3,56	3,91	9,38	9,58	12,09	16,65	7,43	12,89	116,85	1,82	41,16
IExDEA₈-HAm	10,56	26,06	9,80	24,21	18,26	29,80	44,13	12,57	14,34	124,50	1,90	59,28
IExDEA₈-HA	0,36	0,11	0,07	0,16	0,84	0,21	0,19	0,25	0,19	0,14	0,018	0,52

Reținerea ionilor metalici de către schimbătorii de ioni acrilici s-a demonstrat vizual (*schimbarea culorii perlelor de schimbători*) prin realizarea de fotografii înainte și după procesul de sorpție (**Figura 7**) cu ajutorul unui microscop optic Alpha (Ungaria), la 2.5x magnitudine și fotografiate cu ajutorul camerei CMEX 5 (Euromex-Olanda).

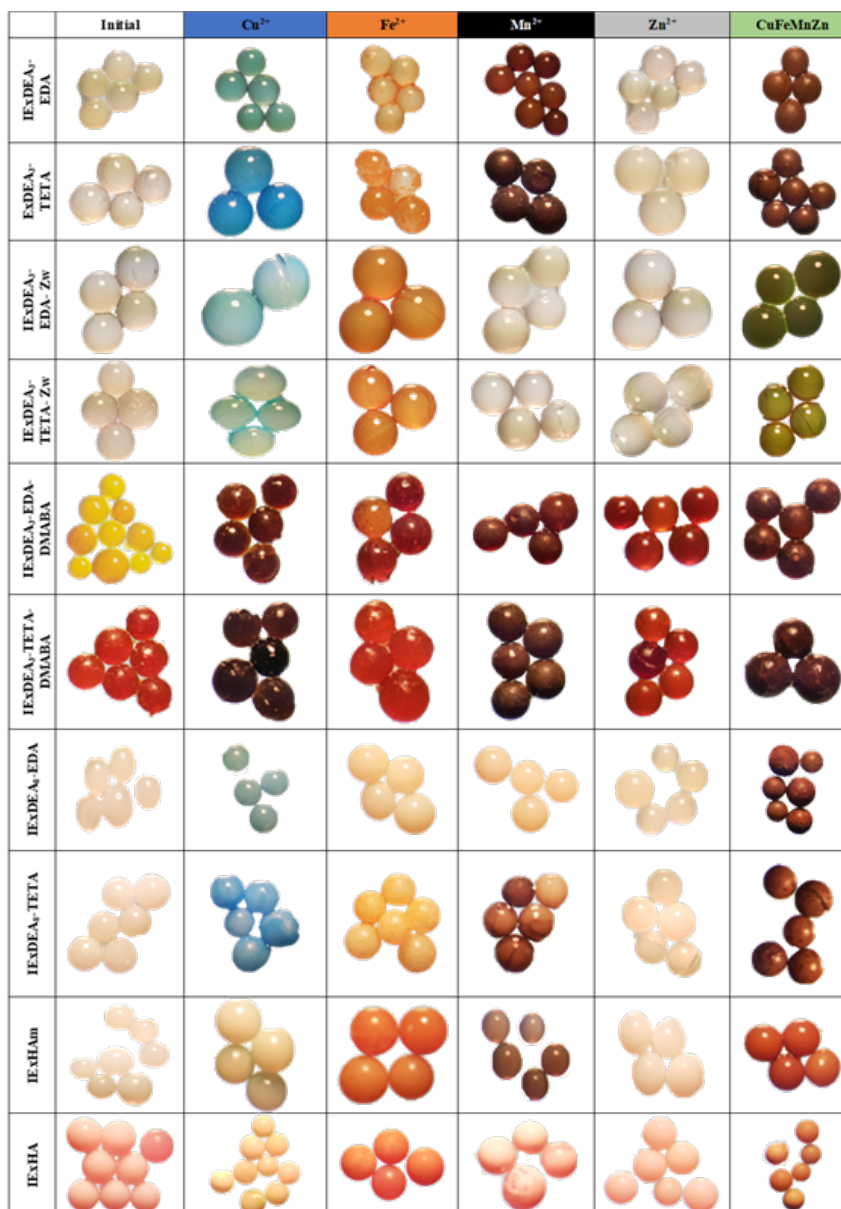


Figura 7. Poze ale schimbătorilor de ioni acrilici înainte și după procesul de sorpție.

Teste de germinație a grâului sunt metode clare, economice și rapide pentru a demonstra potențialul schimbătorilor de ioni în sorpția de ioni ai metalelor grele (marker de toxicitate). Pentru a demonstra capacitatea schimbătorilor de ioni în decontaminarea apei de la Tarnița s-a realizat teste de germinație utilizând apa distilată drept martor, apă prelevată de la Tarnița (W3), și supernatantul provenit după procesul de sorpție (**Figura 8**). După cum se poate observa apa poluată de la Tarnița (W3) inhibă aproape complet dezvoltarea semințelor de grâu ($H=13.3$ cm) comparativ cu proba martor (apă distilată, $H=341.7$ cm). După cele 7 zile de germinație, se poate observa faptul că supernatantul obținut după sorpția ionilor metalici de către schimbătorii de ioni acrilici este netoxic pentru semințele de grâu, înălțimea plantulelor de grâu fiind aproximativ similară cu proba martor (289.3 cm pentru IExDEA₃-EDA, 299 cm pentru IExDEA₃-EDA-DMABA, 259.7 cm pentru IExDEA₃-TETA, 239.7 cm pentru IExDEA₃-TETA-DMABA, 323.7 cm pentru IExDEA₃-TETA-Zw, și 341.7 cm pentru apă distilată). Din datele obținute putem concluziona ca schimbătorii de ioni reprezintă un material eficient în decontaminarea apei Tarnița.

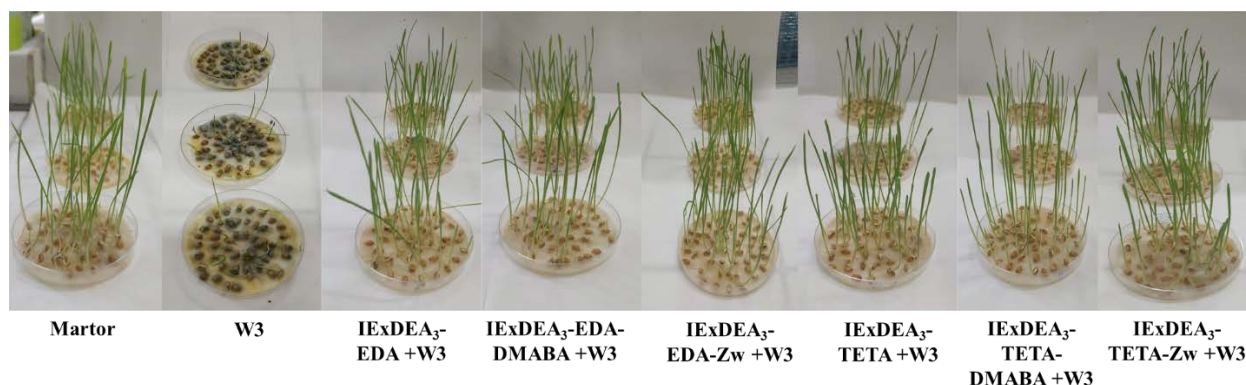


Figura 8. Demonstrarea efectului decontaminant al schimbătorilor de ioni acrilici asupra apei Târnița(W3), în teste de germinție (7 zile de tratament) a semințelor de grâu.

• Investigarea procesului de sorpție: cinetica, izoterme și termodinamică;

Au fost evaluate proprietățile de sorpție (cinetica, izoterme și termodinamica) ale rășinilor schimbătoare de ioni acrilici cu cele mai bune rezultate de sorpție IExDEA₃-EDA-Zw, IExDEA₃-TETA-Zw, respectiv IExDEA₈-HA, pentru îndepărtarea ionilor metalelor grele din soluții apoase, utilizând metoda statică. Influența timpului de contact asupra capacității de sorpție a ionilor metalelor grele (amestec multicomponent Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ 1 mM) de către schimbătorii de ioni selectați este reprezentată în **Figura 9**.

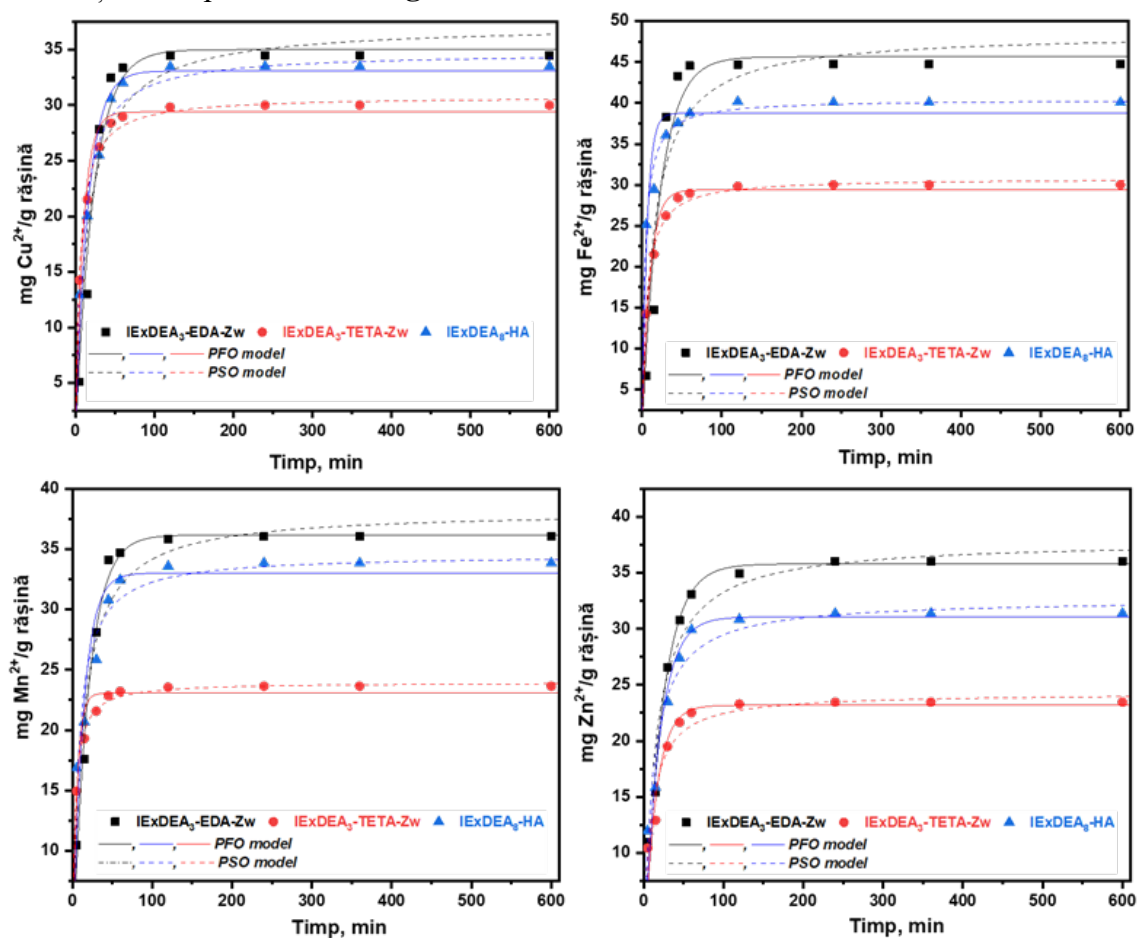


Figura 9. Influența timpului de contact asupra sorpției amestecului multicomponent de ioni Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ și Zn²⁺ (C_i=1 mM) de către schimbătorii de ioni selectați.

Cinetica procesului de sorpție a ionilor metalelor grele a fost studiată la temperatura de 25 °C, 250 rpm, utilizând 1 mL de schimbător de ioni. După cum se poate observa din **Figura 9**, capacitatea de sorpție în cazul tuturor celor 4 ioni metalici analizați prezintă o creștere bruscă la început, fapt datorat prezenței unui număr mare de grupări funcționale active disponibile. Pe măsură ce aceste grupări funcționale devin inactive și mai greu accesibile, capacitatea de sorpție este mai lentă până la starea de echilibru. Timpul optim de contact a fost setat la 240 min.

Datele cinetice obținute în cazul sorpției amestecului multicomponent (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} și Zn^{2+}) de către IExDEA₃-EDA-Zw, IExDEA₃-TETA-Zw, respectiv IExDEA₈-HA au fost fitate utilizând modelele cinetice de ordin 1 (PFO, modelul Langergren) și modelul cinetic de ordin 2 (PSO, modelul Ho and McKay). Parametrii cinetici obținuți după fitarea datelor experimentale pe cele două modele sunt reprezentați în **Tabelul 5**.

Tabel 5. Parametrii cinetici pentru sorpția ionilor metalelor grele de către schimbătorii de ioni acrilici.

Model Cinetic	Experimental	Schimbător de ioni									
		IExDEA ₃ -EDA-Zw	IExDEA ₃ -TETA-Zw	IExDEA ₈ -HA	IExDEA ₃ -EDA-Zw	IExDEA ₃ -TETA-Zw	IExDEA ₈ -HA	IExDEA ₃ -EDA-Zw	IExDEA ₃ -TETA-Zw	IExDEA ₈ -HA	
		PFO: $q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t})$								PSO: $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	
Metal Ions		IExDEA ₃ -EDA-Zw	IExDEA ₃ -TETA-Zw	IExDEA ₈ -HA	IExDEA ₃ -EDA-Zw	IExDEA ₃ -TETA-Zw	IExDEA ₈ -HA	IExDEA ₃ -EDA-Zw	IExDEA ₃ -TETA-Zw	IExDEA ₈ -HA	
Cu²⁺	$q_{e,calc}$ (mg/g)	34.49	23.58	33.50	35.00	23.31	33.09	37.27	24.52	34.77	
	k_1 (min ⁻¹)	-	-	-	4.40·10 ⁻²	7.46·10 ⁻²	6.29·10 ⁻²	1.76·10 ⁻³	5.19·10 ⁻³	3.18·10 ⁻³	
	R ²	-	-	-	0.9806	0.9921	0.9783	0.9335	0.9911	0.9877	
	χ^2	-	-	-	3.3690	0.4809	2.6523	11.5789	0.5415	1.5026	
Fe²⁺	$q_{e,calc}$ (mg/g)	44.73	29.99	40.08	45.65	29.39	38.75	48.59	30.81	40.44	
	k_1 (min ⁻¹)	-	-	-	4.46·10 ⁻²	0.10	0.16	1.37·10 ⁻³	5.72·10 ⁻³	6.83·10 ⁻³	
	R ²	-	-	-	0.9616	0.9827	0.9517	0.9058	0.9955	0.9895	
	χ^2	-	-	-	11.7429	1.5574	7.1275	28.8149	0.4044	1.5569	
Mn²⁺	$q_{e,calc}$ (mg/g)	36.06	23.64	33.85	36.17	23.06	33.01	38.18	23.95	34.55	
	k_1 (min ⁻¹)	-	-	-	1.16·10 ⁻²	0.18	7.59·10 ⁻²	2.23·10 ⁻³	1.34·10 ⁻²	4.08·10 ⁻³	
	R ²	-	-	-	0.9922	0.9784	0.9389	0.9682	0.9981	0.9774	
	χ^2	-	-	-	1.2477	1.1097	7.0131	5.1036	0.0967	2.5938	
Zn²⁺	$q_{e,calc}$ (mg/g)	36.04	23.54	31.38	35.79	23.17	31.07	37.90	24.27	32.66	
	k_1 (min ⁻¹)	-	-	-	4.42·10 ⁻²	6.74·10 ⁻²	5.28·10 ⁻²	1.89·10 ⁻³	5.04·10 ⁻³	2.83·10 ⁻³	
	R ²	-	-	-	0.9864	0.9645	0.9732	0.9769	0.9751	0.9784	
	χ^2	-	-	-	2.1329	2.0806	2.9399	3.5996	1.4627	2.3689	

Reprezentările grafice (**Figura 9**) și datele cinetice (**Tabelul 5**) demonstrează faptul că modelul cinetic PFO se adaptează cel mai bine la sorpția ionilor metalelor grele de către schimbătorul de ioni IExDEA₃-EDA-Zw, valoarea factorului de regresie R² fiind mai mare comparativ cu modelul PSO. Fitarea cu modelul PFO demonstrează faptul că mecanismul de sorpție pentru Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} și Zn^{2+} de către IExDEA₃-EDA-Zw este controlat doar de schimbul de cationi. În cazul celorlalți doi schimbători de ioni IExDEA₃-TETA-Zw și IExDEA₈-HA datele experimentale s-au fitat cel mai bine pe modelul PSO, fapt ce demonstrează că sorpția ionilor metalelor grele depinde și de accesibilitatea ionilor la grupările aminice și respectiv carboxilice (în cazul IExDEA₃-TETA-Zw).

Într-un alt experiment a fost investigată sorpția ionilor metalelor grele de către rășinile schimbătoare de ioni în funcție de pH-ul soluției, la temperatura 25°C, domeniu de pH 1-7, în regim static la 250 rpm, timp de 24 de ore, 1 mL schimbător de ioni și concentrație ion metalic 1 mM (**Figura 10**). Pe baza datelor obținute, pH-ul optim pentru sorpția de ioni ai metalelor grele (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} și Zn^{2+}) de către rășinile schimbătoare de ioni, este aproximativ 3-4 (sorpția de

ioni metalici crescând odată cu creșterea pH-ului). La $\text{pH} > 6$, apare precipitarea ionilor metalelor grele sub formă de hidroxizi $\text{Me}(\text{OH})_2$, fenomen ce conduce la inhibarea procesului de sorpție (cantitatea de ion metallic sorbit la $\text{pH} > 6$ scade).

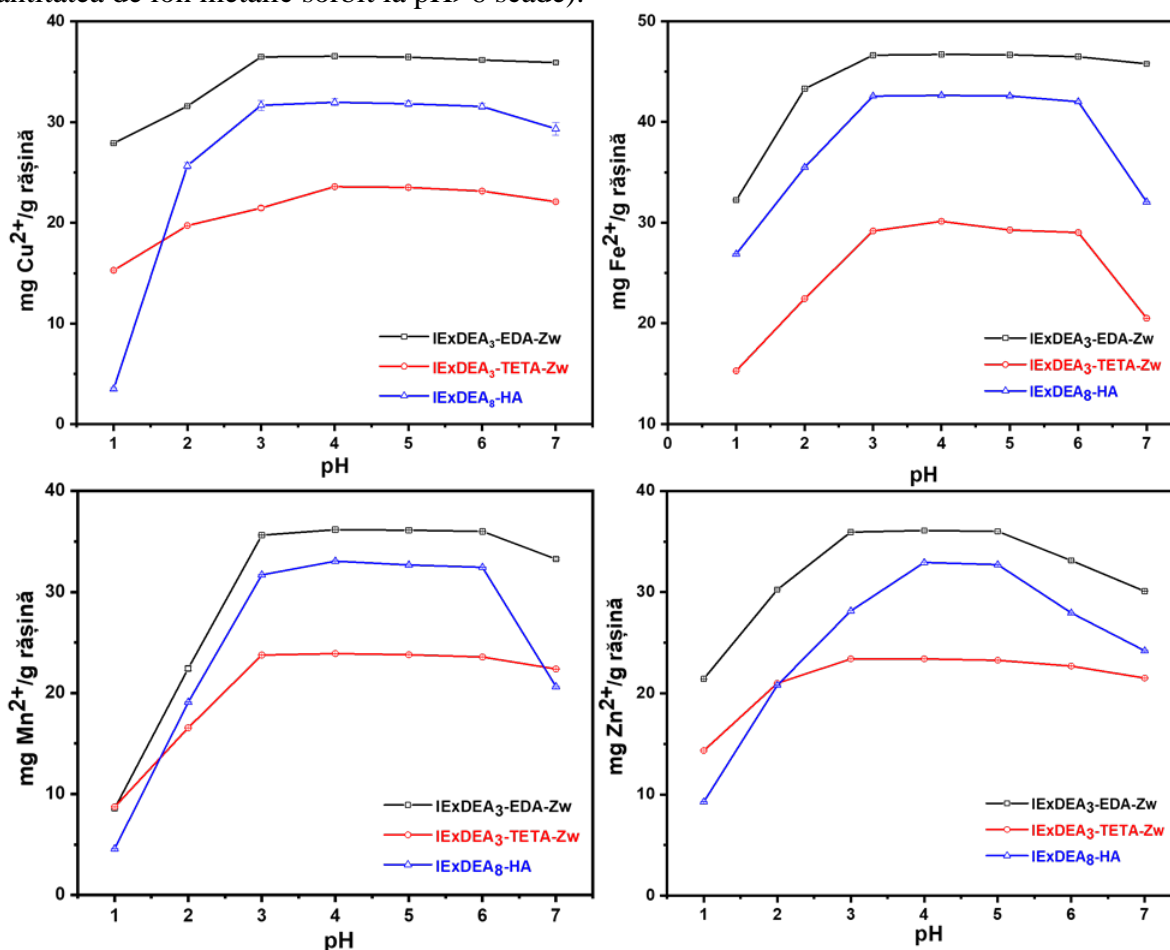


Figura 10. Sorpția ionilor metalelor grele din ape simulate funcție de pH, utilizând rășini schimbătoare de ioni.

Concentrația inițială a ionilor metalici reprezintă, de asemenea, un parametru important în evaluarea capacității de sorpție a ionilor metalelor grele de către schimbătorii de ioni. Sorpția s-a realizat în regim static la 250 rpm, timp de 24 de ore, utilizând 1 mL schimbător de ioni și 50 mL soluție de apă sintetică ($C_{\text{Me}^{2+}} = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1 \text{ mM}$), la temperatura 25°C . Așa cum este reprezentat în **Figura 11**, capacitatea de sorpție a schimbătorilor de ioni selectați crește odată cu creșterea concentrației ionului metallic, în timp ce eficiența sorpției scade o dată cu creșterea concentrației ionului metallic. Explicația ar fi că numărul de grupări funcționale active precum și accesibilitatea lor scade o dată cu creșterea concentrației ionului metallic, precum și creșterea forței motrice a gradientului de concentrație produsă de creșterea concentrației ionilor metalici care conduce la o eficiență mai scăzută a procesului de sorpție.

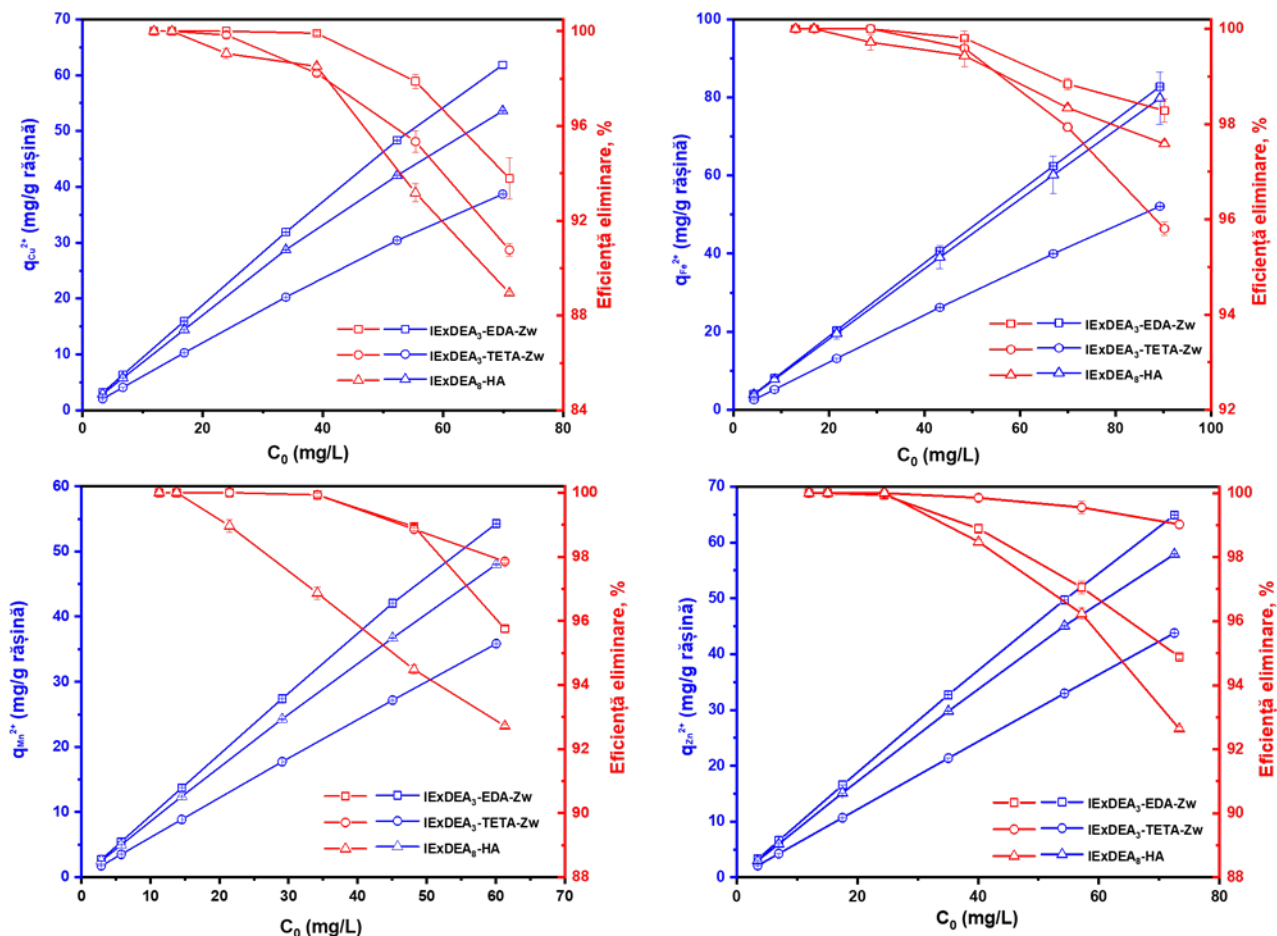


Figura 11. Sorpția ionilor metalelor grele din ape simulate în funcție de concentrația inițială a ionului metalic (C_0 mg/L), utilizând rășini schimbătoare de ioni.

Un alt studiu s-a axat pe influența temperaturii asupra procesului de sorpție a ionilor metalelor grele de către rășinile schimbătoare de ioni acrilice. Astfel, s-a utilizat 1 mL schimbător de ioni la sorpția a 50 mL soluție amestec multicomponent (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} și Zn^{2+}) de concentrație 1 mM, în regim static la 250 rpm, timp de 24 de ore, la temperaturile de 20 °C, 25 °C, 30 °C și 40 °C. După cum se poate observa din **Figura 12**, capacitatea de sorpție în cazul tuturor celor trei schimbători testați (IExDEA₃-EDA-Zw, IExDEA₃-TETA-Zw, IExDEA₈-HA) asupra amestecului multicomponent de ioni metalici scade odată cu creșterea temperaturii. De asemenea, nu s-au observat diferențe majore la temperaturi mai mici de 25 °C, ceea ce confirmă că temperatura optimă de lucru este 25 °C.

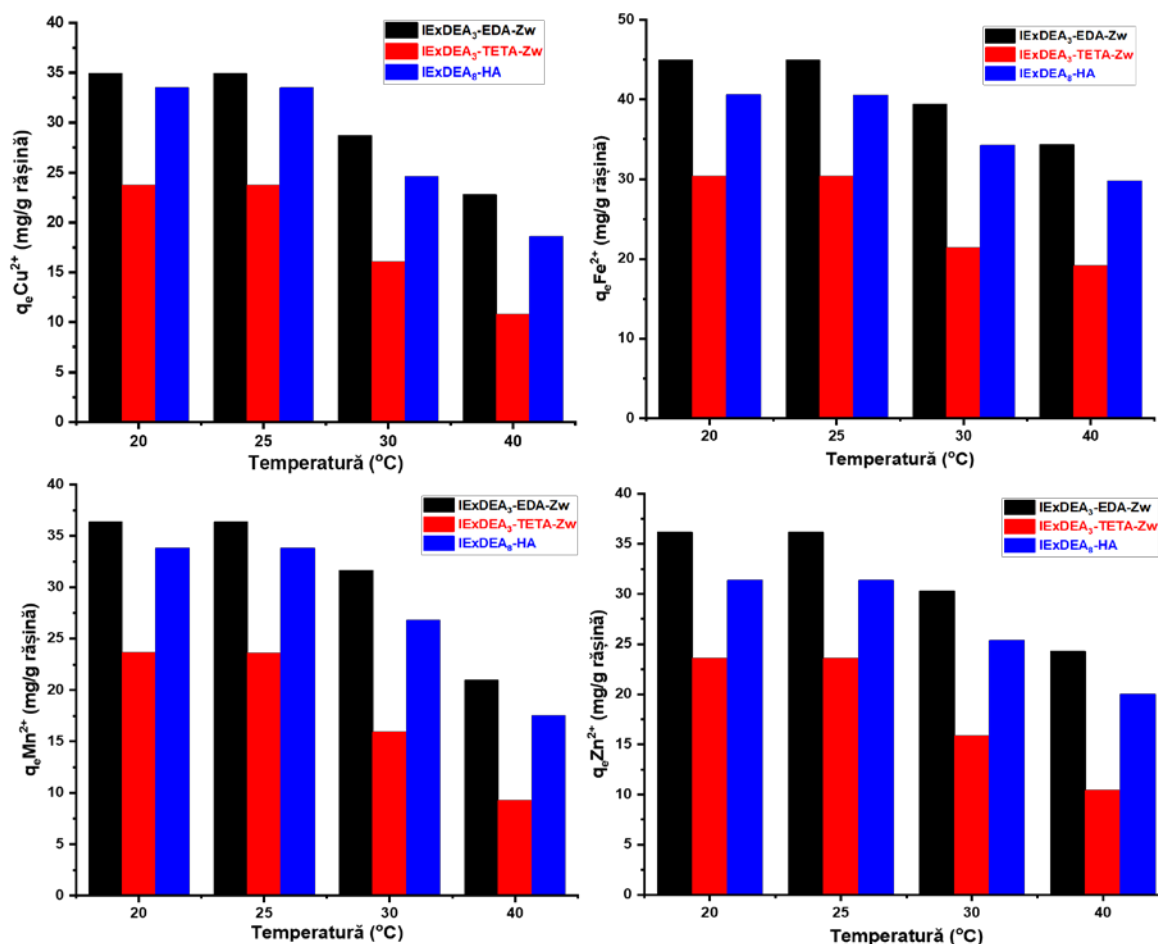


Figura 12. Sorpția ionilor metalelor grele din ape simulate funcție de temperatură, utilizând rășini schimbătoare de ioni.

• Desorpția și reutilizarea rășinilor schimbători de ioni în regim static;

Desorpția și reutilizarea schimbătorilor de ioni reprezintă un aspect foarte important cu privire la recuperarea ionilor metalici și reutilizarea sorbentului regenerat în cât mai multe cicluri posibile de sorpție/desorpție. Desorpția ionilor metalici a fost efectuată prin îndepărtarea ionilor metalici cu HCl 0,1 M și apoi s-a realizat regenerarea schimbătorilor de ioni acrilici cu NaOH 0,1 M, urmată de spălarea cu apă distilată de 5-6 ori până la atingerea valorii de pH neutru.

După cum se poate observa în **Figura 13**, capacitatea de sorpție a ionilor metalelor grele (amestec Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺) pe rășini schimbătoare de ioni nu se modifică substanțial în cele 6 cicluri de sorpție/desorpție pentru schimbătorii de ioni reticulați cu 3% DVB. În cazul schimbătorului ionic cu reticulare 8% (IExDEA₈-HA), eficiența capacității de sorpție a început să scadă după al treilea ciclu de sorpție, după 6 cicluri capacitatea de sorpție scăzând cu 8,76% în cazul Cu²⁺, 8,42% în cazul Fe²⁺, 9,07% în cazul Mn²⁺ și respectiv 6,47% în cazul Zn²⁺. Rezultatele obținute demonstrează faptul că rășinile ionice cu reticulare mică (3% DVB) sunt materiale mai stabile comparativ cu rășinile cu reticulare mare (8% DVB), procesul de sorpție este reversibil și, de asemenea, există posibilitatea de a reutiliza rășinile schimbătoare de ioni selectate în cel puțin patru cicluri de sorpție, pentru schimbătorii de ioni cu reticulare 8%, respectiv cel puțin șase cicluri pentru schimbătorii de ioni cu reticulare mică 3%.

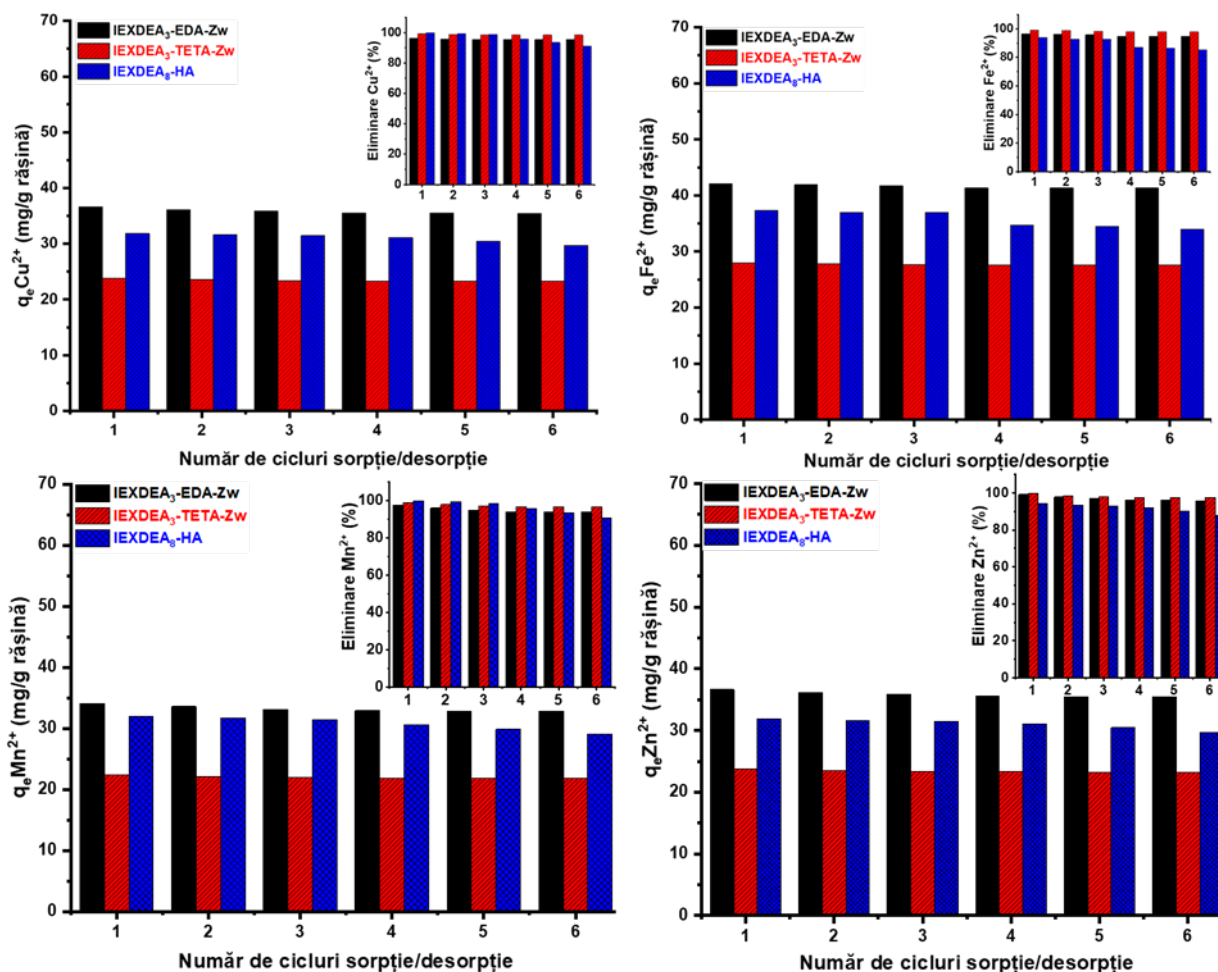


Figura 13. Cicluri sorpție/desorpție a ionilor metalelor grele din ape utilizând rășini schimbătoare de ioni.

03. EXPERIMENTE DE SORPȚIE ÎN COLOANĂ A IONILOR METALELOR GRELE

- Sorpții ale ionilor metalelor grele din apa contaminată (sintetică și Tarnița), în coloană la scară de laborator, utilizând rășini schimbătoare de ioni;

Studiul sorpției ionilor metalelor grele, în condiții dinamice (în coloană), s-a realizat utilizând o coloană cromatografică OMNIFIT (600 PSI, volum încărcare coloană (mL) = 0,7854 x lungime coloană), încărcată cu 8,25 mL schimbători de ion acrilici amfoteri (~ 457,9 mg IEXDEA₃-EDA-Zw respectiv 708,48 mg IEXDEA₃-TETA-Zw) uniform distribuiți în pat fluidizat. Apa contaminată cu ioni ai metalelor grele, de diferite concentrații, a fost trecută prin coloană utilizând o pompă peristaltică. Cantitatea de ion metalic sorbit a fost calculată cu ecuația:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot (V/m)$$

unde: C_0 și C_e – concentrația inițială și respectiv la echilibru a ionului metalic; V – volumul soluției de ioni ai metalelor grele (mL); m – cantitatea de schimbător de ioni (mg).

Inițial, pentru a se stabili condițiile optime de lucru în coloană, s-a utilizat o soluție apoasă de CuSO₄·5H₂O variind concentrația efluentului (concentrația Cu²⁺) respectiv debitul de trecere prin coloană a soluției. Pe baza datelor de literatură existente privind metoda colorimetrică de dozare a ionilor de cupru cu polietilenimina (PEI), dozarea ionului de Cu²⁺ înainte și după sorpția pe coloană s-a realizat utilizând spectroscopia UV-Viz, utilizând curbele de calibrare la lungimea

de undă 622 nm pentru PEI-Cu²⁺, iar în cazul desorpției la lungimea de undă 733 nm pentru EDTA-Cu²⁺ (Figura 14).

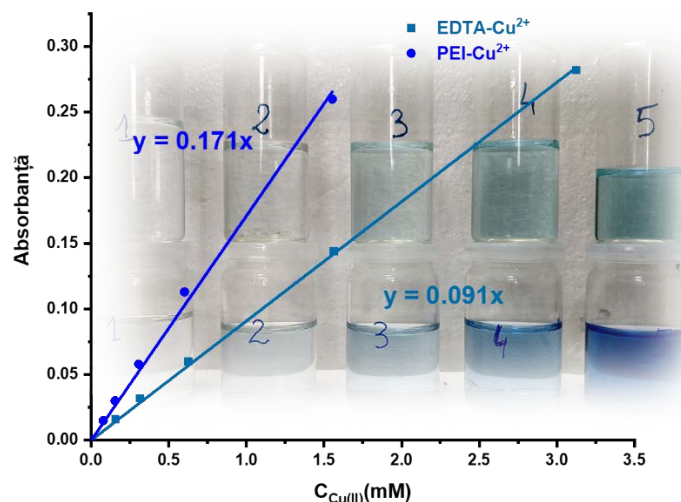


Figura 14. Curba calibrare ioni Cu²⁺.

Ca și în cazul sorpției în regim static, concentrația inițială a ionilor metalelor grele reprezintă un factor important în studiile pe coloană. După cum se poate observa din Figura 15 la concentrații mari de Cu²⁺ (200 mg/L), schimbătorul de ioni IExDEA₃-EDA-Zw reușește să purifice o mică parte din soluție. În schimb, la concentrații mici, de ordinul 2 mg/L, materialul utilizat reușește în mare parte să concentreze cantitatea de ion metalic, optimul de concentrații fiind cuprins între 20 – 100 mg/L Cu²⁺ pentru care IExDEA₃-EDA-Zw are capacitate maximă de sorpție.

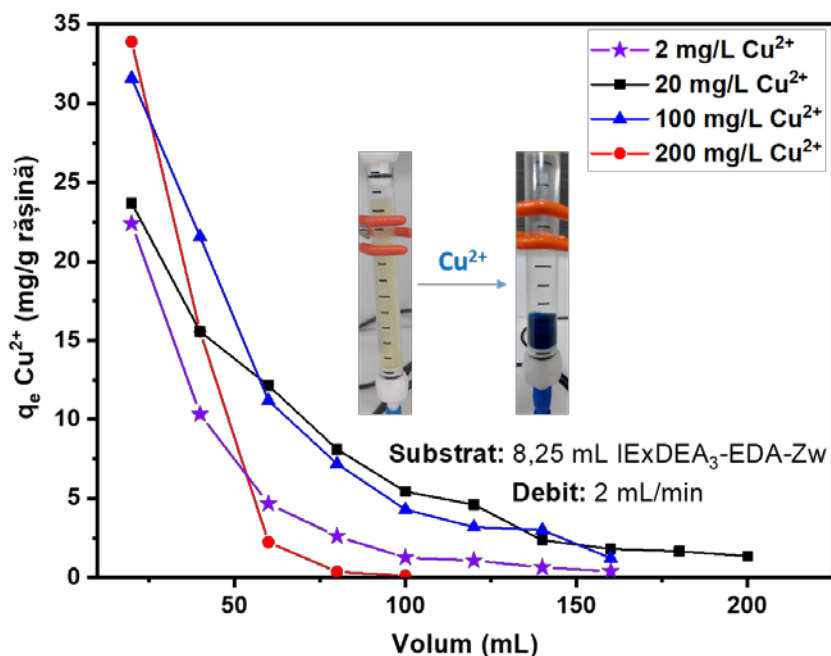


Figura 15. Sorpția Cu²⁺ din ape simulate (regim dinamic) în funcție de concentrația inițială.

Pentru a se evita străpungerea coloanei (curgere neomogenă) s-a variat debitul de trecere a soluției de Cu²⁺ (100 mg/L) prin coloană, iar optimul la care IExDEA₃-EDA-Zw are capacitate maximă de sorpție și o curgere omogenă este de 2 mL/min (Figura 16).

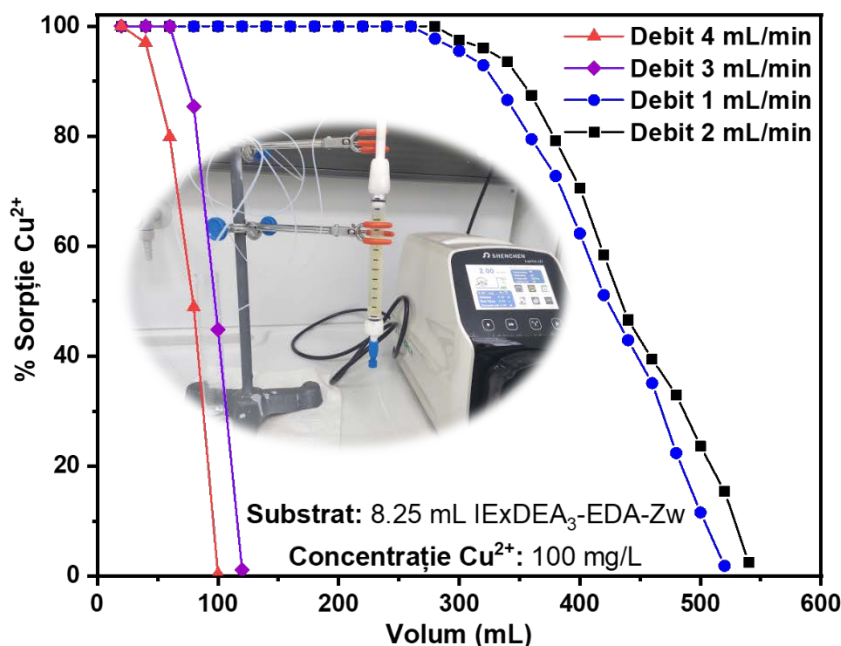


Figura 16. Sorpția Cu^{2+} din ape simulate (regim dinamic) în funcție de debit de curgere prin coloană.

- **Evaluarea competitivității dintre ionii metalici în experimente de sorpție pe coloană;**

Datele experimentale obținute în cazul îndepărtării ionilor metalelor grele (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} și Zn^{2+}) din apă reală prelevată din zona Tarnița, în sorpție pe coloană sunt prezentate în **Figura 17**. Soluția inițială de apă reală de la Tarnița ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 21,912 \text{ mg/L}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 294,20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{Mn}^{2+}} = 1,161 \text{ mg/L}$ și $C_{\text{Zn}^{2+}} = 61,51 \text{ mg/L}$) a fost trecută prin coloană (457,92 mg IExDEA₃-EDA-Zw) cu un debit de 2 mL/min utilizând o pompă peristaltică.

Procesul de sorpție este evidențiat prin schimbarea graduală a culorii rășinii schimbătoare de ioni amfotere inițiale, această schimbare evidențiază interacțiunea grupărilor funcționale amfotere cu ionii metalici. Frații a câte 20 mL au fost colectate și măsurate concentrațiile celor patru ioni metalici prin tehnica AAS. În urma măsurătorilor efectuate au fost observate două mari aspecte: (1) toți cei patru ioni metalici au fost reținuți (98-100%) pe coloană în primii 200 mL de apă reală debitată, numărul grupărilor funcționale fiind mult mai mare decât cantitatea de ioni metalici din soluție și (2) la volume mai mari de 200 mL apă debitată coloana se comportă ca un suport cromatografic unde doar ionii Cu^{2+} și Fe^{2+} au fost reținuți (dovadă fiind intensificarea culorii verzi a rășinii schimbătoare de ioni (amestec dintre albastru (Cu^{2+}) și portocaliu (Fe^{2+})) până la epuizare coloanei, în timp ce ionii Zn^{2+} și Mn^{2+} au fost înlocuiți și eliberați din coloană. Datorită afinității ionilor de Cu^{2+} la grupările funcționale aminice ale rășinii schimbătoare de ioni precum și a concentrației foarte mari de Fe^{2+} din apa reală, cei doi ioni ai metalelor grele în timpul sorpției pe coloană reușesc să înlocuiască ionii de Zn^{2+} și Mn^{2+} . Reținere ionilor de Cu^{2+} și Fe^{2+} la trecerea celor 480 de mL de apă reală Tarnița poate fi explicată și prin debitul neomogen (curgere în pat fluidizat) prin coloană, corelat cu încărcarea grupelor funcționale cu ioni ai metalelor grele precum și prin accesibilitatea grupelor funcționale (unele grupări funcționale ale rășinii schimbătoare de ioni nu au intrat încă în contact cu ionii metalelor grele).

Datele experimentale obținute în studiile pe coloană privind sorpția de ioni ai metalelor grele din apă reală, au condus la concluzia că IExDEA₃-EDA-Zw în funcție de gradientul de concentrație a ionilor metalici acționează atât în condiții de sorpții non-competitive (primii 200 mL apă reală) cât și competitive (Cu^{2+} și Fe^{2+}).

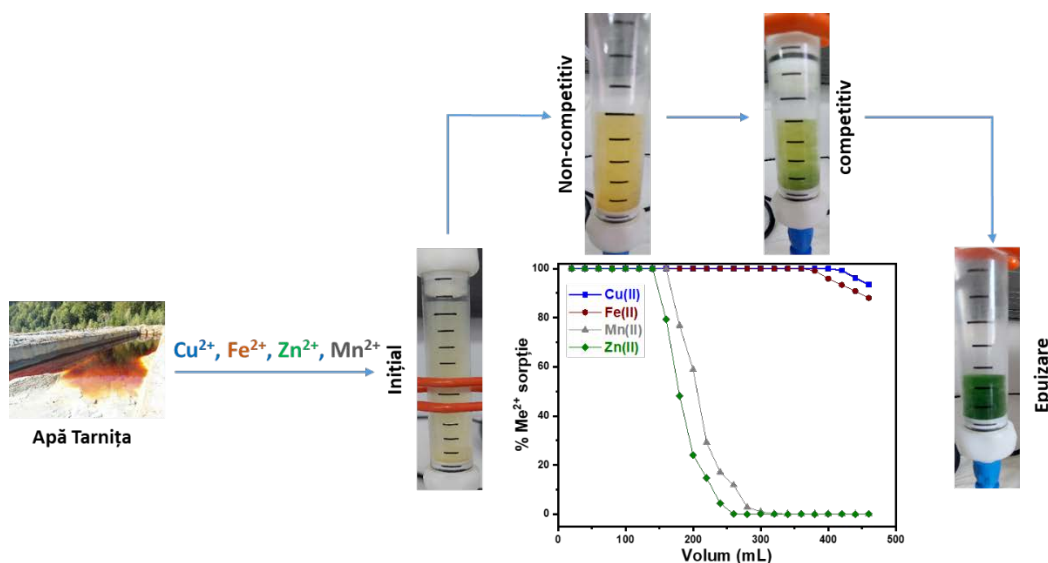


Figura 17. Cantitatea de ion metalic (%) reținută pe IEXDEA₃-EDA-Zw în sorpții pe coloană.

• **Desorpție și reutilizarea rășinilor schimbători de ioni în experimente pe coloană;**

Reutilizarea schimbătorilor de ioni acrilici amfoteri, în coloană, a fost de asemenea realizată în mai multe cicluri de sorpție/desorpție. Coloana epuizată (încărcată în ioni de Cu²⁺) a fost regenerată utilizând 40 mL soluție EDTA (0,05 M), proces urmat de spălarea cu 40 mL NaOH (0,1 M) pentru îndepărtarea excesului de EDTA. Înainte de fiecare nou ciclu de sorpție, schimbătorii de ioni acrilici au fost spălați cu apă distilată (de 10 ori volumul coloanei).

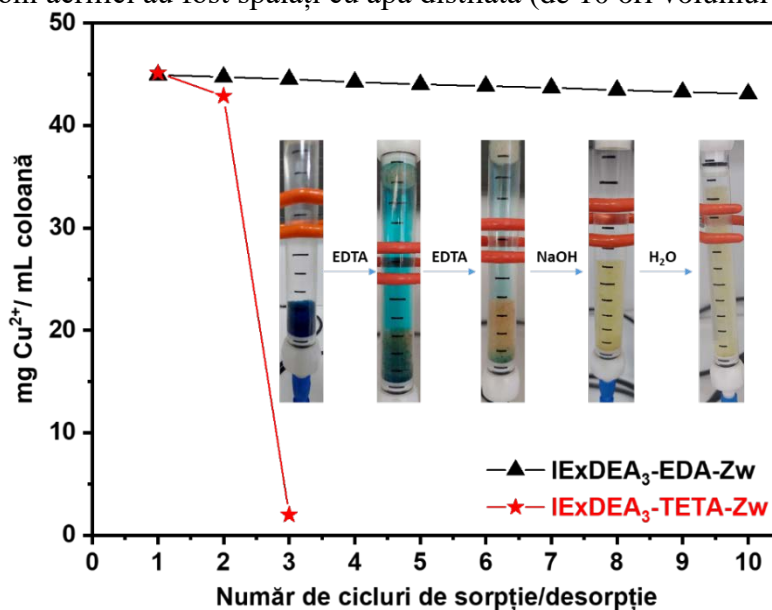


Figura 18. Cicluri sorpție/desorpție a Cu²⁺ în regim dinamic din ape utilizând rășini schimbătoare de ioni amfotere.

Așa cum se poate observa din Figura 18, IEXDEA₃-EDA-Zw s-a dovedit a fi mai stabil la stresul hidraulic și mecanic generat de debitul prin coloană (pierdere a capacității de sorpție ~5% după cele 10 cicluri sorpție/desorpție), comparativ cu omologul său IEXDEA₃-TETA-Zw care după numai două cicluri de sorpție/desorpție a pierdut aproximativ 95% din capacitatea de sorpție, proces corelat cu distrugerea sferelor de schimbător de ioni (apariție de suspensie coloidală în coloană).

04. DISEMINAREA REZULTATELOR PROIECTULUI**• Lucrări în reviste cotate ISI**

1. **Marius-Mihai Zaharia**, Ana-Lavinia Vasiliu, Marin-Aurel Trofin, Daniela Pamfil, Florin Bucatariu, Stefania Racovita, **Marcela Mihai**. Design of multifunctional composite materials based on acrylic ion exchangers and CaCO₃ as sorbents for small organic molecules, *React. Funct. Polym.*, **166**, 104997, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104997>
2. Radu Necula, **Marius Zaharia***, Alina Butnariu, Maria-Magdalena Zamfirache, Andriana Surleva, Catalina Ionica Ciobanu, Olga Pintilie, Carmen Iacoban, Gabi Drochioiu. Heavy metals and arsenic in an abandoned barite mining area: ecological risk assessment using biomarkers, *Environ. Forensics*, <https://doi.org/10.1080/15275922.2021.1976315>
3. **Marius-Mihai Zaharia**, Claudiu-Augustin Ghiorghita, Marin-Aurel Trofin, Florica Doroftei, Irina Rosca, **Marcela Mihai**. Multifunctional composites of zwitterionic resins and silver nanoparticles for point-of-demand antimicrobial applications, *Mater. Chem. Phys.*, **275**, 125225, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125225>
4. **Marius-Mihai Zaharia**, Florin Bucatariu, Ana-Lavinia Vasiliu, **Marcela Mihai**. Stable and reusable acrylic ion-exchangers. From HMIs highly polluted tailing pond to safe and clean water, *Chemosphere*, **304**, 135383, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135383>

• Lucrari prezentate la manifestari stiintifice internationale, publicate integral in volume editate intr-o editura consacrata din strainatate, inclusiv electronic (Conference Proceedings Citation Index- Science, Web of Science, Thomson Reuters)

1. **M.-M. Zaharia**, A.-L. Vasiliu, M.-A. Trofin, M.-M. Bazarghideanu, C. Blegescu, **M. Mihai**. Synthesis and characterization of acrylic ion exchange resins and their environmental applications as sorbents, *Proceedings of International Conference Progress in Organic Macromolecular Compounds*, ISSN 2810 – 2347 ISSN – L 2810 – 2126, 123-124, 2021.

• Participare manifestări științifice

1. **M. M. Zaharia**, F. Bucatariu, **M. Mihai**. Heavy metal ions water pollution: Tarnița closed mine case, *ICMPP-OPEN DOOR TO THE FUTURE-Scientific Communications of Young Researchers, 1st Edition (MacroYouth'2020)*, Iasi, Romania, 19 Noiembrie 2020 (Comunicare orală).
2. **M. Zaharia**, I. Bunia, F. Bucatariu, C.A. Ghiorghita, D. Schwarz, **M. Mihai**. Wastewater decontamination of heavy metal ions using ion exchange resins based on acrylic copolymers, *Bucharest Polymer Conference 2nd Edition, University POLITEHNICA of Bucharest, Romania*, 10-11 Iunie 2021 (Comunicare orală).
3. **M.-M. Zaharia**, F. Bucatariu, L.-M. Petrița, A.-L. Vasiliu, **M. Mihai**. Synthesis and characterization of ion exchange resins based on acrylic copolymers with high affinity to different heavy metal ions, *Materials, Methods & Technologies 23rd International Conference, Burgas, Bulgaria*, 19-22 August 2021 (Comunicare orală).
4. **M. Mihai**, **M.-M. Zaharia**, C.-A. Ghiorghita, M. M. Bazarghideanu, A.-L. Vasiliu, M.-A. Trofin. Nano-silver in-situ synthesis in zwitterionic beads, as antimicrobial inorganic/organic composites, *Materials, Methods & Technologies 23rd International Conference, Burgas, Bulgaria*, 19-22 August 2021 (Comunicare orală).
5. **M.-M. Zaharia**, F. Bucatariu, M. Ignat, M.-A. Trofin, **M. Mihai**, Acrylic ion exchange resins. Synthesis and preliminary tests on water cleaning from Tarnița closed mine area, *11th International Conference on Environmental Engineering and management (ICEEM11)*, Muttenz, Switzerland, 8-10 Septembrie 2021 (Comunicare orală).

6. **M.-M. Zaharia**, A.-L. Vasiliu, M.-A. Trofin, M.-M. Bazarghideanu, C. Blegescu, **M. Mihai**, Synthesis and characterization of acrylic ion exchange resins and their environmental applications as sorbents, *Progress in Organic and Macromolecular Compounds*, 28th Edition (MacroIasi 2021), Iasi, Romania, 7 - 9 Octombrie 2021 (Poster).
7. A.-L. Vasiliu, **M.-M. Zaharia**, **M. Mihai**, Ionic beads/CaCO₃ composites as sorbents for small organic molecules, *ICMPP-OPEN DOOR TO THE FUTURE-Scientific Communications of Young Researchers*, 2nd Edition (MacroYouth'2021), Iasi, Romania, 19 Noiembrie 2021 (Comunicare orală).
8. **M.-M. Zaharia**, A.-L. Vasiliu, F. Bucatariu, **M. Mihai**, Ionic exchange resins with high affinity in sorption of heavy metal ions, *12th International Conference on Materials Science & Engineering Edition (Bramat 2022)*, Brasov, Romania, 9 - 12 Martie 2022 (Comunicare orală).
9. **M.-M. Zaharia**, F. Bucatariu, A.-L. Vasiliu, **M. Mihai**, Decontamination of heavy metal ions polluted waters using acrylic resins: synthetic vs. Tarnita area waters, *20th Symposium POLYMERS 2022, Velingrad, Bulgaria*, 5 – 8 Iulie 2022, (Comunicare orală).

• **Stagii scurte de cercetare**

1. Institutul de Polimeri, Academia de Științe a Bulgariei, Sofia, Bulgaria, în perioada **23 August – 10 Septembrie 2021**, Tema: „*Materiale polimerice poroase cu aplicații medicale și de protecție a mediului*” (Porous polymeric materials for medical and environmental applications).
2. Institutul Leibniz de Cercetare a Polimerilor, Dresda, Germania, în perioada **25 Octombrie – 07 Noiembrie 2021**, Tema: „*Wastewater heavy ion metals decontamination with ion exchange resins: Tarnita closed mine pollution case, surface characterizations by XPS*”.

• **Training în utilizare de echipamente**

1. Spectrometru de Absorbție Atomică ContrAA 800 D. *Perioada*: 09-16.08.2022, *Trainer*: Dr. Maria Ignat.
2. Spectroscopie fotoelectronică cu raze X (XPS) AXIS ULTRA- cunoștințe generale, *Perioada*: 25.10-07.11.2021, *Trainer*: Dr. Frank Simon.
3. Analizator electrocinetic EKA SurPASS (ANTON PAAR GmbH/Graz/A), *Perioada*: 25.10-07.11.2021, *Trainer*: Tehn. Anja Caspari.
4. Prelucrare date termogravimetrice provenite de la Analizorul Termogravimetric Discovery TGA 5500 folosind softul TRIOS. *Perioada*: 07-09.04.2021, *Trainer*: Dr. Mariana Cristea

• **Pagina web de diseminare a rezultatelor proiectului**

<https://www.icmpp.ro/projects/l4/about.php?id=1> a fost actualizată permanent.

NOTĂ:

Toate rezultatele cercetărilor științifice prezentate în acest raport reprezintă proprietatea intelectuală a echipei proiectului WHIERTARN și sunt protejate de legislația națională și europeană în domeniu. Orice utilizare, reproducere, distribuire și modificare neautorizată, parțială sau integrală a acestor rezultate este strict interzisă fără acordul prealabil scris al autorilor care au participat în mod direct la derularea activităților de cercetare științifică.

Director Proiect,
Marius-Mihai ZAHARIA

